

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-500220

第7部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)1月5日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 M 4/58		8520-4K	
4/02	C	7603-4K	
10/36	Z	7603-4K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-507510
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)9月29日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)4月15日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB92/01787
 (87) 国際公開番号 WO93/08612
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)4月29日
 (31) 優先権主張番号 9121912.1
 (32) 優先日 1991年10月16日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 ユナイテッド キングダム アトミック
 エナヂイ オーソリティ
 イギリス オーエックス11 0アールエイ
 オックスフォードシャー ハーウェル
 ラボラトリー (番地なし)
 (72) 発明者 ニート ロビン ジョン
 イギリス オックスフォードシャー オッ
 クスフォード オーエックス3 0キュー
 ビー オールド マーストン ロッジ ク
 ローズ 37
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタンをベースとした材料

(57) 【要約】

ルチル型二酸化チタンへのリチウムの電気化学的挿入を高温(例えば約120℃)で行うことにより、 Li_xTiO_3 (式中Xは0.5~1.0)材料を製造する。該材料は、繰り返しリサイクルさせることができるような第2電池における活性カソード材料として適している。該材料は、最初のルチルチタニアとは異なる結晶構造をもち、6方晶形であると考えられている。

請求の範囲

1. 理論式 Li_xTiO_2 を有する材料であって、理論式中 x が 0.5 ~ 1.0 であり、かつ、高温においてルチル型二酸化チタン内へのリチウムの電気化学的挿入により作られる材料であることを特徴とする前記材料。
2. 該高温が 100 °C ~ 150 °C である請求項 1 に記載の材料。
3. 理論式 Li_xTiO_2 を有する材料の製造法であって、理論式中の x が 0.5 ~ 1.0 であり、かつ、次の連続した工程を含むことを特徴とする前記材料の製造法。
 - (i) 活性材料としてのリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び活性カソード材料としてのルチル型二酸化チタンを含むカソードを有する電気化学的電池を組み立てること、及び
 - (ii) カソード材料が化学式 Li_xTiO_2 の材料に変わるように高温で電池を放電すること。
4. 該高温が 100 °C ~ 150 °C である請求項 3 に記載の製造法。
5. 該高温が 120 °C である請求項 3 に記載の製造法。
6. 該電解質がソリッドステート電解質である請求項 3 ~ 5 に記載の製造法。
7. 活性アノード材料としてリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び請求項 1 または請求項 2 に記載の材料を活性素材として含むカソードを含む再充電できる電気化学的電池。

明 細 書

二酸化チタンをベースとした材料

本発明は二酸化チタンをベースとした材料、その材料の製造方法、及び電気化学的電池におけるその材料の使用に関する。

二酸化チタンはアナターゼとルチルの 2 つの型で存在する。今までに、リチウムは、かなり異なる範囲までこれらの 2 つの型内に入り込めるということがわかっている。アナターゼチタンを n -プロチルリチウムで化学リチオ化することにより最大化学量 $\text{Li}_{1.0}$ 、 TiO_2 が得られる (エム エス ウィットingham) *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1388 (1977) 参照) が、2 アトミック % にすぎないごく少量のリチウムが、化学的にルチル型に入り込めることも報告されている (ディ グブリュー マーフィ (D. W. Marbury), *Solid State Ionics*, 9 & 10, 413 (1983) 参照)。リチオ化アナターゼ材料 Li_xTiO_2 は、過塩素酸リチウム/プロピレンカーボネートの電解質を用い平均電圧が約 1.7 V である電気化学的電池において x が 0.15 ~ 0.45 の範囲を隔越する (エフ ボニノ (F. Bonino), *J. Power Sources*, 6, 261, (1981) 参照) が、そのような電池においてルチルチタンはわずかな容量しかないこと、及び極めて低い放電電圧を有していることが見出された。

本発明は、高温においてリチウムをルチル型の二酸化チタン内へ電気化学的に挿入することにより、理論式 Li_xTiO_2 (式中 x は 0.5 ~ 1.0) を有する材料を提供する。この材料は 8 方晶形であると考えられる。

第 2 の態様においては、本発明は、理論式 Li_xTiO_2 (式中 x は 0.5 ~ 1.0) を有する材料を製造する方法を提供し、この方法は次の連続した工程を含んでいる。

(1) 活性材料としてのリチウムを含んだアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び活性カソード材料としてのルチル型の二酸化チタンを含むカソードを有する電気化学的電池を組み立てること、及び

(2) カソード材料が化学式 Li_xTiO_2 の材料に変わるように高温で該電池に放電すること。

好ましくは、該高温は 100 °C 以上、例えば 100 °C ~ 150 °C、最も好ましくは約 120 °C である。該電解質は、ポリ (エチレンオキシド) と LiClO_4 または LiClO_2 の

ようなリチウム塩との複合体を含有するのが好ましく、これによりソリッドステート電解質が得られる。

第 3 の態様においては、本発明は、活性アノード材料としてリチウムを含んだアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及びルチル型である二酸化チタンにリチウムを電気化学的に挿入することによって形成される理論式 Li_xTiO_2 (式中 x は 0.5 ~ 1.0) を有する材料が活性材料として含まれているカソードを含んだ再充電できる電気化学的電池を提供する。

現場で Li_xTiO_2 材料を形成する、 Li_xTiO_2 材料を製造する前記方法によってこの電池ができることが理解されるであろう。

次に、添付図面を参照して本発明をさらに説明する。

図 1 は、アナターゼ型二酸化チタンを組み込んだ電気化学的電池の放電の図を示す。

図 2 は、ルチル型二酸化チタンを組み込んだ電気化学的電池の放電の図を示す。

図 3 は、図 1 と図 2 の電池の放電サイクルにおける収容量の変化について示す。

図 4 の a ~ d は、ルチル型二酸化チタンを組み込んだ電池の最初の放電の間の連続した段階における x 値の回折パターンを示す。

2 つの異なる型の二酸化チタンであるアナターゼとルチルを用いて実験を行った。二酸化チタンサンプル、ケッチェンカーボンブラック (ketjen carbon black)、ポリ (エチレンオキシド) (PEO) (分子量 4000000) 及び LiClO_4 を含む複合カソードを、ニッケル集電装置上に適切な溶媒スラリーからドクターブレードキャストによって製造した。得られたカソードは、二酸化チタン 45 重量 %、カーボン 5 重量 %、PEO- LiClO_4 ((BO ユニット)/[Li] = 12) 50 重量 % の組成を有し、かつ、 TiO_2 への 1 つのリチウムの挿入に対応する 335 mAh^{-1} の値をベースとした約 1 mAh^{-1} の容量を有している。電解質 PEO- LiClO_4 ((BO ユニット)/[Li] = 12) のシートを、シリコン製電極上にアセトニトリル溶液からキャストした。40 cm^2 の活性面積を有するリチウム箔アノードを含むソリッドステート電池を、ドライルーム ($T = 20$ °C 露点温度 -30 °C) で構築し、熱と圧力の両方を用い、ニッケル箔集電装置、厚さ約 36 ミクロンの複合カソード層、厚さ約 85 ミクロンのポリマー電解質層、厚さ約 100 ミクロンのリチウム箔からなる電池を

組み立てた。その電池をパッケージに入れ、テストのために 120 °C のオープンに

おいた。オープン内で、2 時間経過後に 2 型の電池の交流インピーダンスを測定した結果、これらの結合ルチルにはアナターゼ電池と比べ全体的に数倍大きなインピーダンスが起こることがわかった。このことは、ルチル材料の低電子導電率と一致している。アナターゼ電池とルチル電池の開路電圧は両方とも、2.4 ~ 2.8 V の範囲内であった。

その後、該電池を 120 °C の恒温であらかじめセットされた電圧の制限内の一定の電流モードにおいて、コンピューター制御できる充電/放電 機器を用いて、放電及び循環した。最初の電池循環は C/8 の比 (すなわち、100% の効率ならば 8 時間後に完全に放電するような比) で 3.0 ~ 1.2 V の範囲で行った。

図 1 は、アナターゼ電池の 1、2、10、20 番目の放電曲線を図示したものである。アナターゼの最初の放電では、2 つの異なる停滞時期が生じる。1.78 V での最初の停滞は Li_1 、 TiO_2 組成まで継続し、最終組成は理論上のエネルギー密度約 565 Wh kg^{-1} に相当する $\text{Li}_{1.0}$ 、 TiO_2 である。第 2 の放電曲線は低い収容量にもかかわらず最初の曲線に似ており、アナターゼ構造が保持され、リチウムイオンの最初の挿入に続いてることを暗示している。1.1、 TiO_2 の深さへ放電した電池から得られたアナターゼカソードから得られたパターンは循環していないカソードから得られたものと本質的に同じであるという x 値回折によって、このことを確認した。アナターゼ材料において循環する際に生じる乏しい収容量の保持の原因は、いまだにわかっていない。

次に、図 2 は、ルチル電池の 1、2、10、20 番目の放電曲線を図示したものである。最初の放電では、ルチルサンプル中に少量のアナターゼ不純物が入っていたと考えられる約 1.75 V での短いステップがあり、放電収容量のほとんど (約 90%) が 1.50 ~ 1.40 V の間で起こる。1.2 V における中断までの完全放電により、理論上のエネルギー密度約 500 Wh kg^{-1} に相当する最終組成 $\text{Li}_{1.0}$ 、 TiO_2 を提供する。(該リチウムポリマー電解質電池におけるルチル型二酸化チタン内への 1 つのチタンに対する 1 つのリチウムの挿入は、周囲温度においてリチウムがルチル二酸化チタンへ容易よく取り込まれたかなり低いレベルとは、全く対照的

表 1

Li_{1-x}TiO₂ のX線回折データ

強度	面間隔/nm
95	.344
100	.249
65	.222
80	.174

である)。第2の放電は、最初の放電(すなわち Li_{1-x}TiO₂ のX=0.5 ~1.0 の間で開始しているとき)により得られたおよそ半分の収容量値まで連続して減少する電池電圧を示す。平均電圧1.73Vは、理論上のエネルギー密度290 Wh kg⁻¹に相当する。その後、放電曲線のすべてが形と容量の点でかなり似ている。

次に、図3は、最初の30サイクルについてのサイクル数に伴う、2型の電池の収容量の変動を示したものである。リチオ化ルチル材料はすばらしい可逆性を持つことが明らかである。確かにルチル電池は、放電比がCまたはC/2 であっても、250 サイクルといった大きなサイクル後、容量がほとんど減少しないことがわかった。

次に、図4は、異なる深さへ放電したルチル二酸化チタンでできた電池から取り出された複合カソードについてのX線回折パターンを示す。これらのパターンは、copper k-alpha放射線を用い、パルス大きさの區別、寫真グラファイト第2(curved graphite secondary)モノクロメーター及び、データ収集を組み込み、コンピューター制御での10~70度の2θ範囲における知照をした回折計器を用いて得られた。図4のaは、非放電ルチル TiO₂ のパターンを示す。図4のbは、Li_{1-x}TiO₂組成へ放電した複合カソードのパターンを示し、この時ルチルの構造は全く無傷である。(2θの範囲の19.0と23.5で現れるピークは結晶性ポリマーに関する)。図4のcは、Li_{1-x}TiO₂組成の50%放電の深さで、表1におけるd-格子間隔(the d-spacings)によって特徴づけられた同定されていないリチウム二酸化チタンの隔立った位相の27.5°における最も強いルチル反射の強度における、強烈的な減少を示す。(カソードサンプルの複合体の性質がX線回折のデータの特徴を限定するので主な反射のみを示す)。図4のdは、Li_{1-x}TiO₂組成において、ヒューストン(Houston)とチャンパーランド(Chamberland)(J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, No. 2, 97(1987) 参照)によって初めて報告された6方晶形LiTiO₂のX線回折パターンに似た主な位相を示すが、Li_{1-x}TiO₂組成であると思われるまだ同定されていない位相と関連するピークは、消滅している。TiO₂ルチルへのリチウムの挿入は、既述Li_{1-x}TiO₂組成の中間相を介して生じると恐れ、さらにリチオ化しても6方晶形のLiTiO₂組成は形成しない。おそらく、中間相の形成に対する活性障害が周囲温度におけるその形成を排除しているのであろう。

約5ohmから約1ohmへの電池抵抗の低減な減少は、Li_{1-x}TiO₂組成までの範囲においてTiO₂ルチル電池の最初の放電の間に見られるが、その次のサイクルの間は該電池抵抗は放電状態から本質的に独立している。このことは、より高伝導性の材料を得られるというようなTiO₂ルチルの構造変化と関連のある最初の抵抗低下と一致する。電池抵抗における同様の減少を、アナターゼTiO₂電池の最初の放電の間は見ることができない。

したがって、120 °Cで操作するリチウムポリマー電解質電池において、リチウム1 mol が、TiO₂のアナターゼとルチルのポリモルファス(polymorphs)の両方に電気化学的に入り込めることが明らかである。循環においてアナターゼ型は容量の保持が乏しいことを示した。最初の放電の間、ルチル材料は6方晶形LiTiO₂を生ずる構造の変化を受ける。ルチルから現場で作られたこの6方晶形LiTiO₂は、Li_{1-x}TiO₂(式中Xは0.5 ~1.0)の組成範囲にわたってすばらしい可逆性及び高比率性能を示す。平均電圧は約1.73Vで、理論上のエネルギー密度290 Wh kg⁻¹に相当する。

Fig.1.

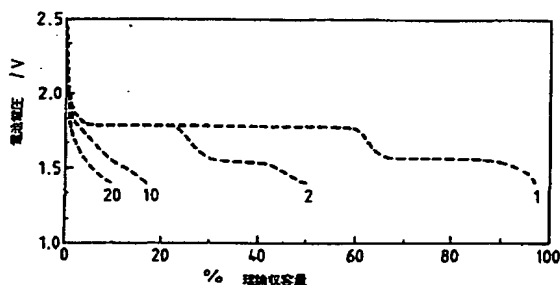


Fig.3.

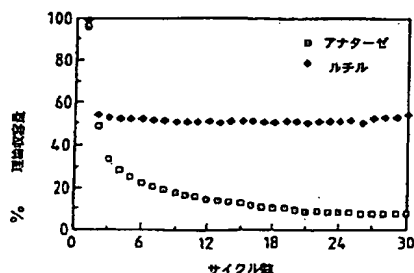
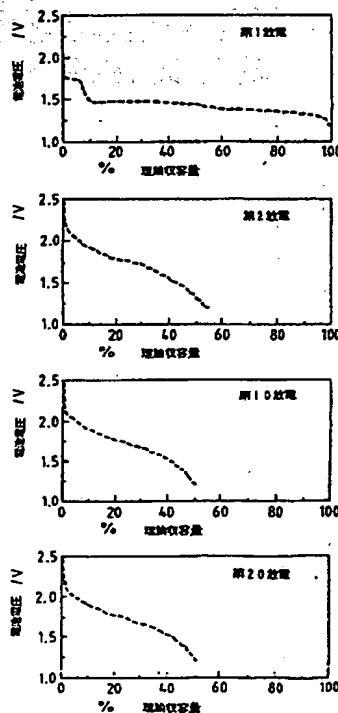


Fig.2.



國 際 調 查 報 告

[illegible]

International Application No. PCT/GB 92/01787			
IN DOCUMENTS REFERRED TO BY REFERENCE		CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	
Category	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph	Reference to Class no	
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 8, No 200, E266, abstract of JP 59-90360, publ 1984-05-24 (KATSUSHITA DENKI SANGO K.K.)	1-7	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, US

(72)発明者 マックリン ウィリアム ジェームズ
イギリス オックスフォードシャー オックスフォード オーエックス2 6エルビー
パンバリー ロード 119 タックリ
— エンド— 33

特表平7-500220

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成12年4月18日(2000.4.18)

【公表番号】特表平7-500220

【公表日】平成7年1月5日(1995.1.5)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-507510

【国際特許分類第7版】

H01M 4/58

4/02

10/40

【FI】

H01M 4/58

4/02

C

10/40

Z

手 続 補 正 書

11.9.24

平成 年 月 日

特許庁長官 元 藤 隆 彦 殿

1. 事件の表示 平成5年特許願第507510号

2. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 エイイーエイ テクノロジー パブリック リミテッド
カンパニー

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目9番1号
電話(代) 3211-8741

氏 名 (印) 井理士 中 村 豊

4. 補正命令の日付 日 月 年

5. 補正対象書類名 明細書

6. 補正対象項目名 発明の名称、
明細書及び請求の範囲

7. 補正の内容

1. 発明の名称を「二酸化チタンをベースとした材料を含む再充電できる電池」に訂正する。
2. 請求の範囲を出願の通り訂正する。
3. 本件明細書第1頁2～3行に記載の「本発明は…に関する。」を、「本発明は、二酸化チタンをベースとした材料を導入した再充電できる電池、及びそのような電気化学的電池を製造する方法に関する。」に訂正する。
4. 同書第1頁17～19行に記載の「本発明は、一を提供する。」を、「本発明は、高圧においてリチウムをルチル型の二酸化チタンへ電気化学的に挿入することにより、組成式 Li_xTiO_3 (式中 x は 0.5～1.0) を有する材料を活性電極材料として導入した再充電できる電気化学的電池を提供する。」に訂正する。
5. 同書第1頁20～21行に記載の「第2の態様においては、一を含んでいる。」を、「第2の態様においては、本発明は、組成式 Li_xTiO_3 (式中 x は 0.5～1.0) を有する材料を活性電極材料として含むカソードを有する再充電できる電気化学的電池を製造する方法を提供し、この方法は次の連続した工程を含んでいる。」に訂正する。
6. 同書第2頁3～9行に記載の「第3の態様においては、一ことが理解されるであろう。」を削除する。

請求の範囲

1. 化学式 Li_xTiO_2 を有する材料を活性電極材料として導入した可充電できる電気化学的電池であって、組成式中 x が 0.5~1.0 であり、かつ、前記材料が真空中においてルチル型二酸化チタン内へのリチウムの電気化学的挿入により作られることを特徴とする前記電池。
2. 該電池が 100℃~150℃である請求項 1 に記載の電池。
3. 化学式 Li_xTiO_2 を有する材料を活性材料として含むカソードを有する可充電できる電気化学的電池の製造法であって、組成式中の x が 0.5~1.0 であり、かつ、次の連続した工程を含むことを特徴とする前記電池の製造法：
 - (i) 活性材料としてのリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び活性カソード材料としてのルチル型二酸化チタンを含むカソードを有する電気化学的電池を組み立てること、及び
 - (ii) カソード材料が化学式 Li_xTiO_2 の材料に変わるように高温で電池を放電すること。
4. 該電池が 100℃~150℃である請求項 3 に記載の製造法。
5. 該電池が約 120℃である請求項 3 に記載の製造法。
6. 該電池がソリッドステート電解質である請求項 3~5 に記載の製造法。
7. 活性アノード材料としてリチウムを含むアノード、リチウムイオンを導く非水電解質、及び化学式 Li_xTiO_2 を有する前記材料を活性素子として含むカソードを含む請求項 1 又は 2 に記載の可充電できる電気化学的電池。